

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/1 - (C) FILE HCAPLUS  
AN - 1995:584289 HCAPLUS  
DN - 123:17482  
TI - Water-based nail cosmetics containing polymer emulsion  
IN - Sugawara, Susumu; Hosokawa, Hitoshi; Nakamura, Koichi; Sawada, Michitaka;  
Tsutsumi, Takehiro  
PA - Kao Corp, Japan  
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT - Patent  
LA - Japanese  
IC - ICM A61K007/043  
ICS A61K007/00  
CC - 62-4 (Essential Oils and Cosmetics)  
FAN.CNT 1

PATENT NO.    KIND    DATE    APPLICATION NO.    DATE

PN - JP7069834    A 19950314 JP 1993-218275 19930902 <--  
AB - The nail cosmetics contain 5-60 wt.% (as solid) aq. polymer emulsions  
prepd. by emulsion-polymn. of .gtoreq.1 monomer having polymerizable  
double bond in the presence of plasticizers or film-forming aids. The  
nail cosmetics show good gloss, adhesion, water proofness, and film  
strength and are free from inflammability and solvent odor. A mixt. of  
H2O, Na lauryl sulfate, ammonium persulfate, iso-Bu methacrylate,  
hydroxyethyl methacrylate, di-Bu phthalate, Bu cellosolve, and Me(CH2)15SH  
was stirred at 70.degree. for 3 h to give an aq. emulsion. A 100:17 mixt.  
of the emulsion and Et carbitol 91, red pigment R 220 2.5, H2O 5.6,  
bentonite 0.6, perfume 0.1, antiseptic 0.1, and silicone antifoaming agent  
0.1 wt.% were mixed to give a nail enamel.  
ST - water base nail cosmetic polymer; polymer emulsion prepn nail enamel  
IT - Plasticizers  
      (water-based nail cosmetics contg. polymer emulsions prepd. in presence  
      of plasticizers or film-forming aids)  
IT - Polymerization  
      (emulsion, water-based nail cosmetics contg. polymer emulsions prepd.  
      in presence of plasticizers or film-forming aids)  
IT - Cosmetics  
      (nail lacquers, water-based nail cosmetics contg. polymer emulsions  
      prepd. in presence of plasticizers or film-forming aids)  
IT - 25153-46-2P, 2-Ethylhexyl acrylate-styrene copolymer 25265-15-0P,  
2-Ethylhexyl acrylate-methyl methacrylate copolymer 25852-37-3P  
26300-51-6P, Acrylic acid-butyl acrylate-methyl methacrylate copolymer  
38622-62-7P, Acrylic acid-2-ethylhexyl acrylate-hydroxyethyl  
methacrylate-methyl methacrylate copolymer 56315-94-7P, Isobutyl  
methacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer  
RL: BUU (Biological use, unclassified); IMF (Industrial manufacture); BIOL  
(Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)  
      (water-based nail cosmetics contg. polymer emulsions prepd. in presence

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of plasticizers or film-forming aids)

IT - 84-66-2, Diethyl phthalate 84-74-2, Dibutyl phthalate 110-40-7,  
Diethyl sebacate 111-76-2, Butyl cellosolve 112-15-2, Ethyl carbitol  
acetate

RL: BUU (Biological use, unclassified); MOA (Modifier or additive use);

BIOL (Biological study); USES (Uses)

(water-based nail cosmetics contg. polymer emulsions prepd. in presence  
of plasticizers or film-forming aids)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-69834

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/043				
7/00	J			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-218275	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成5年(1993)9月2日	(72)発明者	菅原 享 千葉県千葉市花見川区朝日ヶ丘1-3
		(72)発明者	細川 均 千葉県船橋市行田町344-1
		(72)発明者	中村 浩一 千葉県船橋市山手2-9
		(72)発明者	澤田 道隆 和歌山県和歌山市善明寺727-120
		(74)代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系美爪料

(57)【要約】

【構成】 重合可能な二重結合を有する単量体の1種又は2種以上を可塑剤又は成膜助剤の存在下に乳化重合してなる水性ポリマーエマルジョンを固形分換算で5~60重量%含有する水系美爪料。

【効果】 この水系美爪料は、光沢、密着性、耐水性、塗膜強度等に優れ、しかも引火性、溶剤臭がない等の優れた性質を備えたものであり、従来の有機溶剤系の美爪料にかわる新しい水系美爪料として利用することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合可能な二重結合を有する単量体の1種又は2種以上を可塑剤又は成膜助剤の存在下に乳化重合してなる水性ポリマーエマルジョンを固形分換算で5～60重量%含有することを特徴とする水系美爪料。

【請求項2】 水性ポリマーエマルジョンのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が20～85℃である請求項1記載の水系美爪料。

【請求項3】 可塑剤又は成膜助剤の沸点が100～400℃である請求項1記載の水系美爪料。

【請求項4】 可塑剤又は成膜助剤の溶解性パラメータが7～12.5である請求項1記載の水系美爪料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水系美爪料に関し、更に詳細には、従来美爪料に用いられていた有機溶剤に代えて水を主体とする、光沢、密着性、耐水性、塗膜強度に優れるとともに、引火性や溶剤臭が無い水系美爪料に関する。

【0002】 尚、本発明において美爪料とは、ネイルエナメル、ネイルエナメルベースコート、ネイルエナメルオーバーコート等を含むものである。

## 【0003】

【従来の技術】 ネイルエナメル、ネイルエナメルベースコート、ネイルエナメルオーバーコート等の美爪料は、爪を着色あるいは装飾したり、爪の傷の発生を防止する目的で広く使用されている。

【0004】 従来の美爪料は、被膜形成剤としてのニトロセルロース、アルキッド樹脂等の樹脂、更に可塑剤、有機溶剤を主基剤としたものがその主流を占めている。しかしながら、これらの有機溶剤系美爪料は、塗膜形成剤としての諸性能は優れてはいるものの、有機溶剤を使用しているため、それによる引火性、溶剤臭、人体への悪影響等の問題があり、特に爪そのものへの悪影響において重大な欠点を有している。

【0005】 これらの欠点を解決するため、近年、有機溶剤を使用しない水系の美爪料が開発、提案されている。例えば、特開昭54-28836号公報や特開昭55-43445号公報には、アクリル系ポリマーエマルジョンからなる美爪料が開示されているが、本発明者らが追試した限りではこれらは筆さばき性、成膜性（特に低温成膜性）、塗膜の光沢などの点で劣るものである。

【0006】 また、特開昭56-131513号公報や特開昭57-56410号公報には、アクリル系ポリマイクローエマルジョンからなる美爪料が開示されているが、これらの美爪料により得られる塗膜は機械的摩擦に対して全くもろいという欠点を有している。

【0007】 更に、特開昭56-131513号公報や特開昭62-63507号公報には、剥離型の水系美爪料が開示されているが、これらも日常の使用状態です

に剥がれてしまうという欠点があり、実用的とはいえない。

【0008】 また、一般にポリマーエマルジョンは、そのままでは造膜性に劣るため、美爪料に用いる場合、最低造膜温度（以下「MFT」と称する）を低下させ、常温又はそれ以下の温度においても皮膜形成能を有する必要がある。かかる観点から通常、ポリマーエマルジョンには可塑剤又は成膜助剤が使用されている。しかしながら、従来のポリマーエマルジョンと可塑剤又は成膜助剤の組み合わせでは、生じた皮膜が耐水性及び耐久性に劣るという欠点があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、水を主体とし、塗膜に光沢を有し、密着性及び耐水性に優れ、高い塗膜強度を有する水系美爪料の開発が望まれていた。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 かかる実状に鑑み、本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合可能な二重結合を有する単量体を可塑剤又は成膜助剤の存在下に重合してなる水性ポリマーエマルジョンを用いれば、光沢、密着性、耐水性、塗膜強度に優れ、しかも引火性、溶剤臭がない等の長所を備えた水系美爪料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】 すなわち、本発明は重合可能な二重結合を有する単量体の1種又は2種以上を可塑剤又は成膜助剤の存在下に乳化重合してなる水性ポリマーエマルジョンを固形分換算で5～60重量%含有することを特徴とする水系美爪料を提供するものである。

【0012】 本発明において「水性ポリマーエマルジョン」とは、水を主とする溶剤にポリマーを分散させてなるエマルジョンをいう。

【0013】 本発明に使用される重合可能な二重結合を有する単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノ及びジビニル化合物；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；ア



(3)

特開平7-69834

3

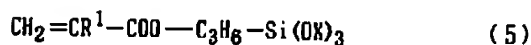
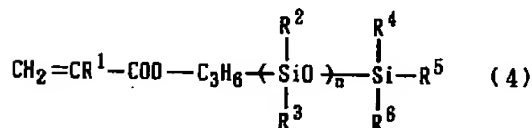
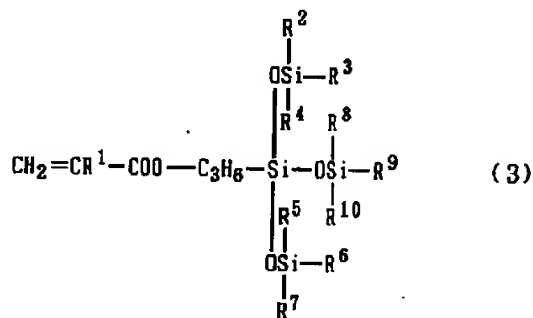
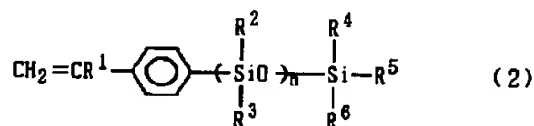
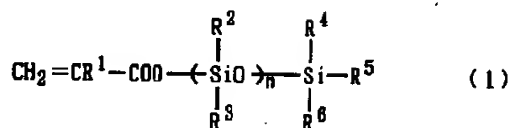
4

クリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のエチレン性アミド；酢酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のエチレン性アミン；トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, \*

\* 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルメタクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート等のフッ素系単量体；下記の一般式(1)～(5)で表わされるようなシリコンマクロモノマーなどが挙げられる。

【0014】

【化1】



【0015】〔上記式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup> ～R<sup>10</sup> はそれぞれ低級アルキル基、低級アルコキシ基又はフェニル基を示し、Xは下記式；

【0016】

【化2】



【0017】で表わされる基を示し、nは1～500の数を示す]

これらの単量体は1種のみを使用しても、また2種以上50を組み合わせて使用してもよい。

【0018】本発明に使用される可塑剤又は成膜助剤の具体例としては、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、メチルカルビトール、ジメチルカルビトール、メチルエチルカルビトール、ジエチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジブチルカルビトール等のカルビトール類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、スクロースアセテート等のアセテート類；ブタノール、ヘキサノール、ペンジルアルコール等のアルコール類；ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコール等のジオール類；フタル酸ジエステル類、アジピン酸ジエステル類、コハク酸ジエステル類、セバシン酸ジエステル類、アビエチン酸エステル類、カプリル酸エステル、カブロン酸エステル、酢酸エステル、エナント酸エステル、ミリスチン酸エステル、クエン酸エステル等のエステル類；スクロースペンゾエート等の安息香酸エステル；ジエチルベンゼン、オクチルベンゼン、ブチルベンゼンなどが挙げられる。

【0019】これらの可塑剤又は成膜助剤のうち、常圧における沸点が100～400℃、特に150～350℃のものが好ましい。また、これらの溶解性パラメータは7～12.5、特に8～11.5が好ましい。

【0020】可塑剤の添加量は、重合安定性、貯蔵安定性及び塗膜の耐水性、耐久性などの点で、上記単量体100重量部に対し1～50重量部が好ましく、5～30重量部が更に好ましい。

【0021】本発明に使用される水性ポリマーエマルジョンは上記単量体を可塑剤又は成膜助剤の存在下に重合させることにより得られる。また、必要に応じて得られた水性ポリマーエマルジョンに、更に可塑剤又は成膜助剤を添加してもよい。

【0022】本発明の重合反応において使用される重合開始剤としては、特に限定されないが、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド類及びアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物類などの有機系重合開始剤、並びに過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩などの無機系重合開始剤などが挙げられる。また、重亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸及びその塩等の還元剤を重合開始剤と組み合わせて用いる、いわゆるレドックス系重合開始剤も使用することができる。

【0023】更に、重合反応に際して重合連鎖移動剤を添加してもよい。使用される重合連鎖移動剤の具体例としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシル

メルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ベンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジペンテン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー（2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが30重量部以上のものが好ましい）、更に9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0024】また、上記重合時には、分散安定化のため界面活性剤を添加することが好ましい。使用される界面活性剤には特に制限はなく、一般のアニオン系、カチオン系又はノニオン系界面活性剤が挙げられる。また、アニオン系とノニオン系の組み合わせ、カチオン系とノニオン系の組み合わせ等のように2種以上を併用してもよい。

【0025】ノニオン系界面活性剤としては、例えばポリエチレンオキシドアルキルエーテル、ポリエチレンオキシドアルキルフェニルエーテル、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロックコポリマー等、アニオン系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、ポリエチレンオキシドアルキルエーテルサルフェート等が挙げられる。またカチオン系界面活性剤としては、脂肪族炭化水素基を有する第1級、第2級、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0026】界面活性剤の添加量は、上記単量体100重量部に対し5重量部以下が好ましく、3重量部以下が更に好ましい。5重量部を超えると被膜物性及び密着性が劣化する。

【0027】本発明における乳化重合は、公知の方法により行うことができる。

【0028】乳化重合により得られる水性ポリマーエマルジョン中のポリマーのガラス転移温度(Tg)は、被着対象である爪との密着性の向上という観点より、20～85℃、特に30～70℃が好ましい。

【0029】尚、本発明におけるポリマーのガラス転移温度(Tg)は、以下の式から導くことができる。尚、下

記式中の温度は絶対温度単位 (°K) である。

【0030】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots$$

$T_{g1}, T_{g2}, \dots$  : 組成各モノマーの単独重合体の  $T_g$  (°K)

$W_1, W_2, \dots$  : 各組成成分の重量分率

【0031】また、本発明の水性ポリマーエマルジョンの重量平均分子量は3,000~200,000の範囲

【0032】これらの水性ポリマーエマルジョン中のポリマーは1種を配合してもよいが、2種以上を混合して配合してもよい。2種以上を混合する場合、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の異なるものの2種以上を組み合わせること

【0033】本発明の水系美爪料には、本発明の効果を損わない範囲で、上記成分の他に水系美爪料成分として一般に使用されている成分、例えば油分、保湿剤、紫外線吸収剤、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、増粘剤、染料、顔料、香料等を適宜配合することができる。

【0034】ここで、顔料としては、特にR-221、R-226、B-404、Y-401等公知の有機顔料や、二酸化チタン、褐色酸化鉄、ベンガラ、雲母チタン、オキシ塩化ビスマスといった無機顔料を使用することが

【0035】更に、増粘剤としては公知のものが使用でき、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の有機系増粘剤や、無機系のベントナイト系増粘剤、ペーナイト等の含水酸化物等が使用

【0036】本発明の水系美爪料は、それぞれの用途に応じて常法に従い製造することができる。

【0037】

【発明の効果】本発明で用いられる水性ポリマーエマルジョンは、水系美爪料の被膜形成成分として用いた場合、特に耐水性に優れた被膜を与えることができる。従って、この水性ポリマーエマルジョンを用いた本発明の水系美爪料は、光沢、密着性、耐水性、塗膜強度等に優れ、しかも引火性、溶剤臭がない等の優れた性質を備えたものであり、従来の有機溶剤系的美爪料にかわる新しい水系美爪料として利用することができる。

\*【数1】

【0038】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下において「部」、「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0039】合成例1

水性ポリマーエマルジョン(1)の合成：攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸アンモニウム0.7部、イソブチルメタクリレート98部、ヒドロキシエチルメタクリレート2部、フタル酸ジブチル(沸点339℃、溶解性パラメータ9.4)7部、ブチルセロソルブ(沸点171℃、溶解性パラメータ8.9)15部、n-ヘキサデシルメルカプタン1.0部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後若干の凝集物を除き、固形分4.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は60℃で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は67,000であった。上記エマルジョン100部にエチルカルビトール(沸点217℃、溶解性パラメータ8.5)17部を加え、ホモディスパーを用い30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(1)を得た。

【0040】合成例2

水性ポリマーエマルジョン(2)の合成：合成例1で用いた反応容器に、水130部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸アンモニウム0.5部、スチレン78部、アクリル酸-2-エチルヘキシル22部、フタル酸ジエチル(沸点296℃、溶解性パラメータ9.9)10部、オクチルメルカプタン2.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、固形分4.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体の  $T_g$  は40℃、 $M_w$  は31,000であった。上記エマルジョン100部にジエチルカルビトール(沸点188℃、溶解性パラメータ8.0)15部を加え、ホモディスパーを用いて30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(2)を得た。

【0041】合成例3

水性ポリマーエマルジョン(3)の合成：合成例1で用

いた反応容器に水135部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸カリウム0.7部、メチルメタクリレート78部、アクリル酸-2-エチルヘキシル22部、セバシン酸ジエチル（沸点308℃、溶解性パラメータ8.8）10部、n-ドデシルメルカプタン1.8部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後若干の凝集物を除き、固形分48%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは52℃、Mwは51,000であった。上記エマルジョン100部にエチルカルビトールアセテート（沸点217℃、溶解性パラメータ8.5）15部を加え、ホモディスパーを用い30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン（3）を得た。

#### 【0042】合成例4

水性ポリマーエマルジョン（4）の合成：合成例1で用いた反応容器に水135部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸カリウム0.7部、メチルメタクリレート78部、アクリル酸-2-エチルヘキシル22部、n-ドデシルメルカプタン1.8部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後若干の凝集物を除き、固形分52.8%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは52℃、Mwは51,000であった。上記エマルジョン100部に、エチルカルビトールアセテート（沸点217℃、溶解性パラメータ8.5）15部、セバシン酸ジエチル（沸点308℃、溶解性パラメータ8.8）10部を加え、ホモディスパーを用い30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン（4）を得た。

#### 【0043】合成例5

水性ポリマーエマルジョン（5）の合成：合成例1で用いた反応容器に水135部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸カリウム0.7部、メチルメタクリレート50部、n-ブチルアクリレート46部、アクリル酸4部、フタル酸ジブチル（沸点339℃、溶解性パラ

#### （組成）

水性ポリマーエマルジョン（表2）  
顔料（赤色顔料R-220）  
イオン交換水  
ベントナイト  
香料  
防腐剤  
シリコーン系消泡剤

【0047】（製造方法）イオン交換水に顔料を分散させた後、水性ポリマーエマルジョン、次いでその他の成分を添加し、均一に攪拌混合し、最後に脱気して水系ネイルエナメルを製造した。

#### 【0048】（評価方法）

（1）乾燥性

\*メータ9.4）5部、n-ドデシルメルカプタン2.0部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後若干の凝集物を除き、固形分50%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは10℃、Mwは120,000であった。上記エマルジョン100部にブチルカルビトール（沸点230℃、溶解性パラメータ8.9）5部を加え、ホモディスパーを用い30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン（5）を得た。

#### 【0044】合成例6

水性ポリマーエマルジョン（6）の合成：合成例1で用いた反応容器に水135部、ラウリル硫酸ナトリウム2.5部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方、滴下ロートに、メチルメタクリレート89.4部、アクリル酸-2-エチルヘキシル4.6部、アクリル酸3部、ヒドロキシエチルメタクリレート1.3部、エチルカルビトールアセテート（沸点217℃、溶解性パラメータ8.5）20部、ドデシルメルカプタン1.8部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマー3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは90℃、Mwは11,000であった。上記エマルジョン100部にフタル酸ジブチル（沸点339℃、溶解性パラメータ9.4）4部を加え、ホモディスパーを用い30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン（6）を得た。

#### 【0045】実施例1～5、比較例1

下記組成の水系ネイルエナメルを下記製法に従って製造した。それぞれについて、下記評価方法に従って、乾燥性、光沢、接着性、耐水性、耐摩耗性及び臭いの評価を行った。その結果を表2に示す。

#### 【0046】

#### 【表1】

	(%)
91	
2.5	
5.6	
0.6	
0.1	
0.1	
0.1	

温度25℃、相対湿度60%の条件下で爪に試料をネイルエナメル筆にて塗布し、指触、乾燥時間を測定する。

○：3分未満

△：3分以上6分未満

×：6分以上

【0049】（2）光沢

乾燥性評価時において、30分後の乾燥塗膜の光沢を肉眼評価する。

【0050】(3) 接着性

乾燥性評価時において、30分後の爪への接着性をミクロスパチュラにて、被膜を表面より削り取り評価する。

【0051】(4) 耐水性

0.5×1.5×4.0mmの大きさのナイロン板に試料をネイルエナメル筆にて均一に塗布し、温度25℃、相対湿度60%の条件下で1時間乾燥後35℃の水に1時間浸漬して塗膜の劣化の有無(白濁、膨潤、柔軟化、剥離等)を評価する。

【0052】(5) 耐摩耗性

\* 乾燥性評価時において、30分後の乾燥塗膜を木綿布で50回摩擦した後の状態を観察する。

【0053】(6) 臭い

ネイルエナメルビンの口元で臭いを官能評価する。尚、上記評価項目(2)～(6)については次のように判定した。

◎:極めて良好

○:良好

△:普通

×:不良

【0054】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
水性ポリマー エマルジョン	(1)	(2)	(3)	(5)	(6)	(4)
乾 燥 性	○	○	○	○	○	○
光 沢	◎	◎	◎	◎	△	◎
接 着 性	◎	◎	◎	△	×	×
耐 水 性	◎	◎	◎	△	×	△
耐摩耗性	○	◎	◎	×	○	△
臭 い	◎	○	○	○	○	○

【0055】合成例7

水性ポリマーエマルジョン(7)の合成:攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸アンモニウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにメタクリル酸メチル73部、アクリル酸ブチル27部、フタル酸ジエチル(沸点296℃、溶解性パラメータ9.9)10部、n-ドデシルメルカプタン2.0部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは50℃で、Mwは、GPCを用いた測定(ポリスチレン標準)により28,000であった。上記エマルジョン100部にブチルカルビトール(沸点230℃、溶解性パラメータ8.9)5部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(7)を得た。

【0056】合成例8

水性ポリマーエマルジョン(8)の合成:合成例7で用いた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸アンモニウム0.5部を仕込み、窒素ガスを

流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにステレン73部、アクリル酸-2-エチルヘキシル27部、セバシン酸ジエチル(沸点308℃、溶解性パラメータ8.8)10部、n-ドデシルメルカプタン1.8部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは49℃で、Mwは、GPCを用いた測定(ポリスチレン標準)により38,000であった。上記エマルジョン100部にエチルカルビトール(沸点202℃、溶解性パラメータ9.6)6部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(8)を得た。

【0057】合成例9

水性ポリマーエマルジョン(9)の合成:合成例7で用いた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにメタクリル酸メチル70部、ステレン3部、アクリル酸-ブチル27部、ブチルカルビトール(沸点230℃、溶解性パラメータ8.9)10部、n-ドデシルメルカプタン2.

0部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは50℃で、Mwは、GPCを用いた測定（ポリスチレン標準）により28,000であった。上記エマルジョン100部にエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点171℃、溶解性パラメータ8.9）5部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン（9）を得た。

#### 【0058】合成例10

水性ポリマーエマルジョン（10）の合成：合成例7で用いた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸アンモニウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにスチレン78部、アクリル酸-エチルヘキシル22部、エチレングリコール（沸点198℃、溶解性パラメータ14.2）10部、n-ドデシルメルカプタン1.8部を仕込\*

#### （組成）

水性ポリマーエマルジョン（表4）

顔料（赤色顔料R-220）

イオン交換水

ベントナイト

香料

防腐剤

シリコーン系消泡剤

【0061】（製造方法）イオン交換水に顔料を分散させた後、水性ポリマーエマルジョン、次いでその他の成分を添加し、均一に攪拌混合し、最後に脱気して水系ネ

イルエナメルを製造した。\*んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは52℃で、Mwは、GPCを用いた測定（ポリスチレン標準）により38,000であった。上記エマルジョン100部にプロピルアルコール（沸点97.2℃、溶解性パラメータ11.9）5部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン（10）を得た。

#### 【0059】実施例6～9

下記組成の水系ネイルエナメルを下記製法に従って製造した。それぞれについて実施例1～5及び比較例1と同様の評価方法に従って、乾燥性、光沢、接着性、耐水性、耐摩耗性及び臭いの評価を行った。その結果を表4に示す。

#### 【0060】

#### 【表3】

(%)
91.5
2.3
5.3
0.6
0.1
0.1
0.1

イルエナメルを製造した。

#### 【0062】

#### 【表4】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
水性ポリマー エマルジョン	(7)	(8)	(9)	(10)
乾 燥 性	○	○	○	○
光 沢	◎	◎	◎	△
接 着 性	◎	◎	◎	×
耐 水 性	◎	◎	◎	△
耐摩耗性	○	◎	◎	×
臭 い	◎	○	○	○

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】合成例1

水性ポリマーエマルジョン(1)の合成：攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸アンモニウム0.7部、イソブチルメタクリレート98部、ヒドロキシエチルメタクリレート2部、フタル酸ジブチル(沸点339℃、溶解性パラメータ9.4)7部、ブチルセロソルブ(沸点171℃、溶解性パラメータ8.9)15部、n-ヘキサデシルメルカプタン1.0部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後若干の凝集物を除き、固形分47%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のガラス転移温度(Tg)は60℃で、重量平均分子量(Mw)は67,000であった。上記エマルジョン100部にエチルカルビトール(沸点202℃、溶解性パラメータ9.6)17部を加え、ホモディスパーを用い30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(1)を得た。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】合成例2

水性ポリマーエマルジョン(2)の合成：合成例1で用いた反応容器に、水130部、ラウリル硫酸ナトリウム3.0部、過硫酸アンモニウム0.5部、スチレン78部、アクリル酸-2-エチルヘキシル22部、フタル酸ジエチル(沸点296℃、溶解性パラメータ9.9)10部、オクチルメルカプタン2.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。攪拌下に反応容器内を70℃まで昇温し、3時間かけ重合を行った。3時間同じ温度で熟成後、若干の凝集物を除き、固形分47%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは52℃、Mwは31,000であった。上記エマルジョン100部にジエチルカルビトール(沸点188℃、溶解性パラメータ8.0)15部を加え、ホモディスパーを用いて30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(2)を得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】合成例7

水性ポリマーエマルジョン(7)の合成：攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸アンモニウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにメタクリル酸メチル73部、アクリル酸ブチル27部、フタル酸ジエチル(沸点296℃、溶解性パラメータ9.9)10部、n-ドデシルメルカプタン2.0部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは43℃で、Mwは、GPCを用いた測定(ポリスチレン標準)により28,000であった。上記エマルジョン100部にブチルカルビトール(沸点230℃、溶解性パラメータ8.9)5部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(7)を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】合成例8

水性ポリマーエマルジョン(8)の合成：合成例7で用いた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸アンモニウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにスチレン73部、アクリル酸-2-エチルヘキシル27部、セバシン酸ジエチル(沸点308℃、溶解性パラメータ8.8)10部、n-ドデシルメルカプタン1.8部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のTgは43℃で、Mwは、GPCを用いた測定(ポリスチレン標準)により38,000であった。上記エマルジョン100部にエチルカルビトール(沸点202℃、溶解性パラメータ9.6)6部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(8)を得た。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】合成例9

(10)

特開平7-69834

水性ポリマーエマルジョン(9)の合成: 合成例7で用いた反応容器に水150部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素ガスを流し、溶存酸素を除去した。一方滴下ロートにメタクリル酸メチル70部、スチレン3部、アクリル酸-ブチル27部、ブチルカルビトール(沸点230℃、溶解性パラメータ8.9)10部、n-ドデシルメルカプタン2.0部を仕込んだ。攪拌下に反応容器を70℃まで昇温し、滴下ロートより上記モノマーを3時間かけて滴下し

た。滴下終了後、3時間かけて熟成を行い、若干の凝集物を除去し、固形分45%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョン中の共重合体のT<sub>g</sub>は43℃で、M<sub>w</sub>は、GPCを用いた測定(ポリスチレン標準)により28,000であった。上記エマルジョン100部にエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点171℃、溶解性パラメータ8.9)5部を加え、30分間攪拌し、水性ポリマーエマルジョン(9)を得た。

---

フロントページの続き

(72)発明者 堤 武弘

和歌山県和歌山市金館丁4-1 花王紀和  
寮